

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОБЛУЧЕННОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО НИТРИДА ПРИ СОВМЕСТНОМ ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА, КИСЛОРОДА И $\beta^-$ -РАСПАДЕ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

© 2021 г. Д. Ю. Любимов<sup>a,\*</sup>, Г. С. Булатов<sup>б,\*\*</sup>, К. Э. Герман<sup>б,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Научно-исследовательский институт НПО «Луч»,

142100, Подольск Московской обл., Железнодорожная ул., д. 24;

<sup>б</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,

119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

e-mail: \*dlubimov46@gmail.com; \*\*bulatov-gs@yandex.ru; \*\*\*guerman\_k@mail.ru

Получена 28.08.2019, после доработки 30.08.2020, принята к публикации 31.08.2020

Термодинамическое моделирование показало, что накопление продуктов деления при облучении уран-плутониевого нитрида с примесью углерода и кислорода ( $U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625}$ ) приводит к формированию многокомпонентного оксикарбонитридного твердого раствора, содержащего U, Pu, Am, Np, Zr, Y и лантаниды, а также отдельных оксидных ( $BaUO_3$ ,  $SrPuO_3$ ), карбидных ( $URu_3C_{0.7}$ ,  $Mo_2C$ ), нитридных ( $U_2N_3$ ) фаз и интерметаллидов  $U(Rh,Pd)_3$ .  $\beta^-$ -Распад металлических радионуклидов в отдельных оксидных и карбидных фазах ОЯТ приводит к изменению их химических и фазовых составов. Рассчитана кинетика превращения отдельных фаз  $^{99}Mo_2C \rightarrow 1/3^{99}Tc_6C + 2/3C$ ,  $^{140}BaUO_3 \rightarrow 1/2^{140}Ce_2UO_6 + 1/2U$ .

**Ключевые слова:** ядерное топливо, нитрид, уран, плутоний, примесь, кислород, углерод

**DOI:** 10.31857/S0033831121010032

Переработка анодных шламов электротрафинирования отработанного нитрида урана и плутония [1], содержащего примеси кислорода и углерода, требует предварительного проведения термодинамического моделирования химического и фазового составов топлива и определения наиболее устойчивых химических форм продуктов деления с примесями. Термодинамическое моделирование позволяет предсказать концентрацию фаз в зависимости от выгорания и температуры и осуществить выбор соединений для экспериментального исследования их электрохимических свойств.

Настоящая статья является продолжением ранее выполненных нами исследований [1] и посвящена термодинамическому моделированию совместного влияния примесей кислорода и углерода в облучен-

ном быстрыми нейтронами нитриде урана и плутония на фазовый состав при температуре 600 К и выгорании 80 ГВт·сут/т (9.05% тяжелых атомов), а также оценке влияния  $\beta^-$ -распада радионуклидов  $^{99}Mo$ ,  $^{140}Ba$  на кинетику изменения состава образовавшихся включений отдельных фаз отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

Термодинамическое моделирование фазового состава уран-плутониевого нитрида, содержащего примеси углерода и кислорода

При термодинамическом моделировании фазового состава облученного быстрыми нейтронами нитридного топлива необходимо знать концентрации продуктов деления, основных и примесных компонентов при заданных температуре, давлении и выгорании. С этой целью в

модельных расчетах изменения химического и фазового составов уран-плутониевых нитридов ( $(U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}C_{0.0525})$ ,  $(U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}O_{0.0525})$  и  $(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625})$ ) использовали данные работ [2, 3] для  $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ . Расчет проводили с помощью программного комплекса АСТРА-4 [4]. База данных программного комплекса АСТРА-4 была дополнена термодинамическими данными конденсированных веществ: UC, PuC, ZrC, BaC<sub>2</sub>, SrC<sub>2</sub>, UMoC<sub>2</sub>, URu<sub>3</sub>C<sub>0.7</sub>, BaUO<sub>3</sub>, SrUO<sub>3</sub>, SrPuO<sub>3</sub> и др.

Основные конденсированные фазы, включенные в расчет системы  $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$  с продуктами деления, без примесей описаны в работе [2], с примесью углерода – в работе [1], кислорода – в работе [3]. Углерод и кислород в таком топливе в зависимости от концентрации и температуры растворяются в твердом растворе, образуя смешанный оксикарбонитрид урана и плутония, в котором растворены Zr, Nb, Y и лантаниды, и выделяются в виде отдельных карбидных и оксидных фаз [5–8]. В расчеты были включены оксиды и карбиды бария и стронция, а также сложные оксиды и карбиды типа BaUO<sub>3</sub>, SrUO<sub>3</sub>, SrPuO<sub>3</sub>, UMoC<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>(Ru,Rh)C<sub>2</sub>, U(Ru,Rh)<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>. Расчеты проводили при постоянном давлении 0.101 МПа. Плотность 14.32 г/см<sup>3</sup> принята как теоретическая для  $U_{0.8}Pu_{0.2}N$  [9]. Исходное содержание углерода и кислорода в нитридах  $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}C_{0.0525}$  и  $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}O_{0.0525}$  принимали равным соответственно 0.25 и 0.33 мас%. Результаты расчетов состава и концентрации основных конденсированных фаз в  $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ ,  $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}C_{0.0525}$  и  $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}O_{0.0525}$  при выгорании 80 ГВт·сут/т (9.05% тяжелых атомов) и температуре 600 К приведены в табл. 1. Из расчетов следует, что содержание матричного твердого раствора  $(U,Pu,Np,Am,Me)(N_yC_{1-y})_z$ , где Me = Zr + Y + лантаниды, в топливе с выгоранием 80 ГВт·сут/т при 600 К существенно зависит от наличия или отсутствия примесей. Присутствие примеси углерода приводит к увеличению доли матричного твердого раствора (до 95.105 мас%) в топливе и существенному снижению доли полуторного нитрида (до 0.05 мас%) по сравнению с топливом, не содержащим примесей. Вместо нитридов щелочноземельных металлов Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> образуются карбиды BaC<sub>2</sub> и SrC<sub>2</sub>. Концентрации интерметаллидов UPd<sub>3</sub>, URh<sub>3</sub> не изменяется, так же как иодида цезия в присутствии примеси углерода в топливе. Следует отметить вы-

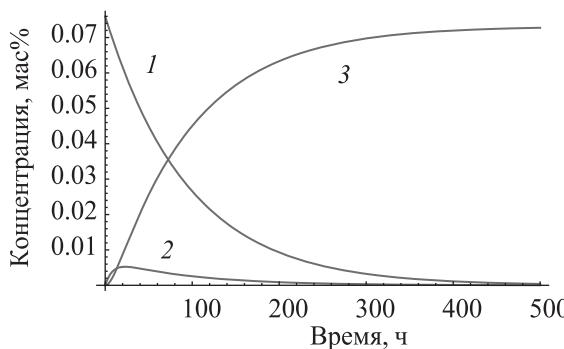
деление фазы сложного карбида URu<sub>3</sub>C<sub>0.7</sub>, карбида молибдена Mo<sub>2</sub>C. Отсутствие фазы интерметаллида CeRu<sub>2</sub> говорит о том, что церий остается в твердом растворе  $(U,Pu,Me)N_{1-y}C_y$ . В присутствии примеси углерода вместо отдельной фазы BaTe выделяется фаза Cs<sub>2</sub>Te. Необходимо обратить внимание на то, что цезий находится в топливе в жидкоком состоянии.

Наличие отдельной примеси кислорода в топливе также приводит к увеличению доли матричного твердого раствора (до 87.069 мас%) и снижению доли полуторного нитрида (до 6.08 мас%) по сравнению с топливом, не содержащим примеси. Однако это снижение не так сильно, как в случае с примесью углерода. Щелочноземельные продукты деления выделяются в виде отдельных фаз уранатов и плутонатов: BaUO<sub>3</sub>, SrPuO<sub>3</sub>. Необходимо отметить, что при температуре 600 К происходит выделение отдельных фаз оксидов неодима и лантана, а также диоксида урана.

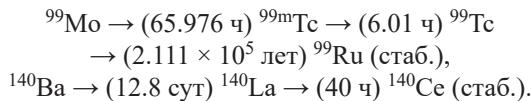
В табл. 2 приведены результаты термодинамического моделирования фазового состава уран-плутониевого нитрида  $(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625})$ , содержащего примеси углерода (0.125 мас% C) и кислорода (0.166 мас%), при облучении быстрыми нейтронами. Видно, что накопление продуктов деления в результате облучения быстрыми нейтронами нитрида урана и плутония с примесями С и О приводит к формированию многокомпонентного оксикарбонитридного твердого раствора, содержащего U, Pu, Am, Np, Zr, Y и лантаниды, а также отдельных карбидных (URu<sub>3</sub>C<sub>0.7</sub>, Mo<sub>2</sub>C), оксидных (BaUO<sub>3</sub>, SrPuO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и нитридной (U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) фаз, а также интерметаллидов U(Rh,Pd)<sub>3</sub>. Карбиды щелочноземельных продуктов деления в этом случае не образуются.

Влияние примесей углерода и кислорода на кинетику превращения фаз в облученном быстрыми нейтронами уран-плутониевом нитриде при  $\beta^-$ -распаде продуктов деления

С течением времени  $\beta^-$  распад металлических радионуклидов в отдельных карбидных и оксидных фазах ОЯТ приводит к изменению их химических и фазовых составов. В данной работе были рассмотрены следующие цепочки  $\beta^-$ -распада важнейших продуктов деления в составе отдельных включений в отработанном нитридном ядерном топливе с периодом полураспада более суток [10, 11]:



**Рис. 1.** Кинетика превращения для реакции  $^{99}\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow 1/3^{99\text{m}}\text{Tc}_6\text{C} + 2/3\text{C} \rightarrow 1/3^{99}\text{Tc}_6\text{C} + 2/3\text{C}$ : 1 –  $^{99}\text{Mo}_2\text{C}$ , 2 –  $^{99\text{m}}\text{Tc}_6\text{C}$ , 3 –  $^{99}\text{Tc}_6\text{C}$ .



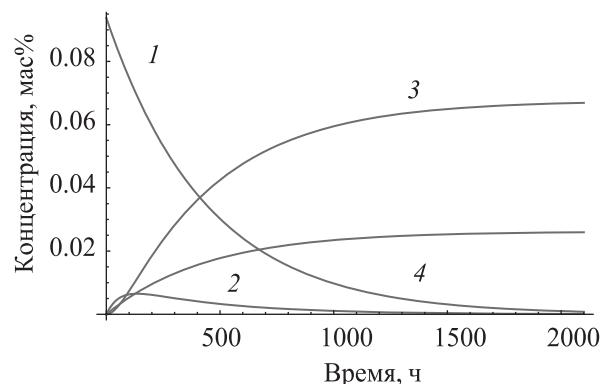
Рассмотрим превращения радионуклидов, находящихся в отдельных фазах. Расчет кинетики превращения соединений радионуклидов проводили по системе уравнений  $\beta^-$ -распада для выгорания 80 ГВт·сут/т.

$$\begin{aligned} \frac{dy_i(t)}{dt} &= -\delta_i \cdot \lambda_i \cdot y_i(t) + \eta_{i-1} \cdot \lambda_{i-1} \cdot y_{i-1}(t), \\ y_i(0) &= y_i^0, \end{aligned}$$

где  $y_i(t)$  – концентрация фазы, содержащей  $i$ -й радионуклид,  $y_{i-1}(t)$  – концентрация фазы, содержащей предшествующий по цепочке  $\beta^-$ -распада радионуклид,  $\lambda_i$  – постоянная  $\beta^-$ -распада  $i$ -го радионуклида,  $\delta_i$  и  $\eta_i$  – стехиометрические коэффициенты химических реакций превращения фаз,  $t$  – время,  $y_i^0$  – начальные концентрации соединений радионуклидов.

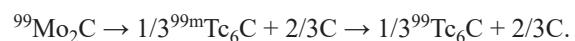
Начальные концентрации соединений радионуклидов рассчитывали с учетом их относительных кумулятивных выходов при делении  $^{238}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  быстрыми нейтронами [12].

Расчет кинетики превращения отдельных фаз карбидов и оксидов  $^{99}\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow ^{99}\text{Tc}_2\text{C} \rightarrow ^{299}\text{Ru} + \text{C}$ ,  $^{103}\text{Ru}_3\text{C}_{0.7} \rightarrow ^{103}\text{Rh}_3\text{C}_{0.7}$ ,  $^{140}\text{BaUO}_3 \rightarrow ^{140}\text{La}_2\text{UO}_6 + \text{U} \rightarrow ^{140}\text{Ce}_2\text{UO}_6 + \text{U}$  показал, что  $^{103}\text{Ru}_3\text{C}_{0.7}$  переходит в фазу  $^{103}\text{Rh}_3\text{C}_{0.7}$  за 280 сут [13], а  $^{140}\text{BaUO}_3$  в  $^{140}\text{Ce}_2\text{UO}_6$  – за 2000 ч.  $^{99}\text{Mo}_2\text{C}$  переходит в  $^{99}\text{Tc}_2\text{C}$  за 470 ч, однако эта фаза является при данных условиях углерод-избыточной [14], а ее структурная мо-



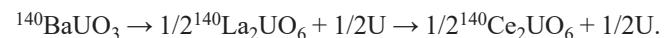
**Рис. 2.** Кинетика превращения для реакции  $^{140}\text{BaUO}_3 \rightarrow 1/2^{140}\text{La}_2\text{UO}_6 + 1/2\text{U} \rightarrow 1/2^{140}\text{Ce}_2\text{UO}_6 + 1/2\text{U}$ : 1 –  $^{140}\text{BaUO}_3$ , 2 –  $^{140}\text{La}_2\text{UO}_6$ , 3 –  $^{140}\text{Ce}_2\text{UO}_6$ , 4 –  $\text{U}$ .

дификация, описанная в работе [15], в условиях невысокого давления и высокого радиационного фона не может быть стабильной. Удельный объем ячейки, измеренный в эксперименте [14] ( $15.756 \text{ \AA}^3$ ), отлична согласуется с прогнозируемым [15] удельным объемом ячейки  $\text{Tc}_6\text{C}$ , и он не увеличивается с содержанием С (выше 17 ат%). Эти результаты показывают, что образование карбидов Тс зависит от содержания С, а максимальная концентрация С, связанного с Тс, составляет около 17 ат%, что соответствует  $\text{Tc}_6\text{C}$ . Таким образом,  $\text{Tc}_2\text{C}$ , образующийся при  $\beta^-$ -распаде молибдена в условиях реакторного облучения, переходит в более устойчивый кубический  $\text{Tc}_6\text{C}$  [14, 16] с освобождением небольшого количества углерода, который может повторно участвовать в формировании указанных выше карбидных фаз. В связи с этим мы рассмотрели кинетику превращения карбида молибдена по реакции



Результаты расчета кинетики  $\beta^-$ -распада  $^{99}\text{Mo}_2\text{C}$  приведены на рис. 1.

На рис. 2 приведены результаты расчета кинетики превращения для реакции



Данные по изменению химического и фазового составов вследствие  $\beta^-$ -распада ряда других соединений, находящихся в табл. 1 и 2, представлены в работах [17, 18].

Следует отметить, что кинетика  $\beta^-$ -распада металлов в металлических, карбидных и оксидных фа-

**Таблица 1.** Состав и концентрации синых конденсированных фаз в уран-плутониевом нитриде  $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$ , карбонитриде  $(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}C_{0.0525})$  и оксинитриде  $(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.0525})$  при выгорании 80 ГВт·сут/т и температуре 600 К

$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$		$(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}C_{0.0525})$		$(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.0525})$	
конденсированная фаза	концентрация, мас%	конденсированная фаза	концентрация, мас%	конденсированная фаза	концентрация, мас%
Твердый раствор $(U,Pu,Me)N_z$	84.878	Твердый раствор $(U,Pu,Me)N_{1-y}C_y$	95.105	Твердый раствор $(U,Pu,Me)N_{1-y}O_y$	87.069
$U_2N_3$	10.472	$U_2N_3$	0.050	$U_2N_3$	6.080
$CeRu_2$	1.165	$URu_3C_{0.7}$	1.280	$CeRu_2$	1.164
$UPd_3$	0.877	$UPd_3$	0.878	$UPd_3$	0.877
$URh_3$	0.359	$URh_3$	0.359	$URh_3$	0.359
$URu_3$	0.032	$URu_3$	$<10^{-4}$	$URu_3$	0.032
Mo	0.690	$Mo_2C$	0.738	Mo	0.690
BaTe	0.305	$Cs_2Te$	0.454	$Cs_2Te$	0.453
CsI	0.150	CsI	0.149	CsI	0.150
Cs	0.789	Cs	0.492	Cs	0.491
$Ba_3N_2$	0.165	$BaC_2$	0.367	$BaUO_3$	0.962
$Sr_3N_2$	0.111	$SrC_2$	0.128	$Nd_2O_3$	0.866
				$La_2O_3$	0.273
				$UO_2$	0.099
				$SrPuO_3$	0.436

**Таблица 2.** Состав и концентрации основных конденсированных фаз в уран-плутониевом нитриде, содержащем примеси углерода и кислорода  $(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625})$  при выгорании 9% и температуре 600 К

Конденсированная фаза	Концентрация, мас%
Твердый раствор $(U,Pu,Me)N_{1-y}O_yC_{y1}$	91.723
$U_2N_3$	2.498
$URu_3C_{0.7}$	1.283
$BaUO_3$	0.965
$Mo_2C$	0.736
$SrPuO_3$	0.437
$Nd_2O_3$	0.039
$UPd_3$	0.879
$URh_3$	0.359
Cs	0.485
$Cs_2Te$	0.447
CsI	0.148

зах одинакова, но в последних возможно изменение не только химического, но и фазового состава. Происходящее с течением времени изменение химического состава фаз и структуры топлива приводит к изменению мольного объема фаз, возникновению напряжений, а также к изменению электрохимических свойств ОЯТ [19], что, в свою очередь, может влиять на технологию переработки анодных шламов. Косвенные данные, показывающие подобные изменения электрохимических свойств при изменении относительного содержания Tc и Ru, содержатся в работах [20, 21].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о необходимости учета указанных превращений при хранении и переработке отработанного ядерного топлива.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием программного комплекса АСТРА-4 выполнен термодинамический анализ химического и фазового составов облученного

быстрыми нейtronами уран-плутониевого нитрида с примесями углерода и кислорода ( $U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625}$ ) при температуре 600 К и выгорании 9% тяжелых атомов. Показано, что накопление продуктов деления приводит к формированию многокомпонентного оксикарбонитридного твердого раствора, содержащего U, Pu, Am, Np, Zr, Y и лантаноиды, а также отдельных оксидных ( $BaUO_3$ ,  $SrPuO_3$ ), карбидных ( $URu_3C_{0.7}$ ,  $Mo_2C$ ), нитридных ( $U_2N_3$ ) фаз, интерметаллидов  $U(Rh, Pd)_3$ , Cs и его соединений  $Cs_2Te$ ,  $CsI$ . Рассчитано количество этих фаз при указанных температуре и выгорании. Установлено, что  $\beta^-$ -распад металлических радионуклидов в отдельных фазах ОЯТ приводит к изменению их химических и фазовых составов. Показано, что  $^{99}Tc_2C$ , образующийся первоначально из  $^{99}Mo_2C$  при  $\beta^-$ -распаде  $^{99}Mo$ , будет освобождать лишний углерод, стабилизируясь в виде фазы  $^{99}Tc_6C$ . Рассчитана кинетика превращения фаз:  $^{99}Mo_2C$  переходит в  $1/3^{99}Tc_6C + 2/3C$  за 470 ч, а  $^{140}BaUO_3$  в  $1/2^{140}Ce_2UO_6 + 1/2U$  – за 2000 ч.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Масленников А.Г., Любимов Д.Ю. // Радиохимия. 2017. Т. 59. №1. С. 50–52.
2. Любимов Д.Ю., Андросов А. В., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. // Атом. энергия. 2013. Т. 114. Вып. 4. С. 198–202.
3. Любимов Д.Ю., Дерябин И.А., Булатов Г.С., Гедговд К. Н. // Атом. энергия. 2015. Т. 118. Вып. 1. С. 24–29.
4. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 264 с.
5. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2006. № 10 (115). С.34–37.
6. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2007. № 7 (124). С. 11–13.
7. Deryabin I.A., Lyubimov D.Yu. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017, Vol. 891. Paper 012184.
8. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2008. № 5 (134). С. 2–6.
9. Бобков В.П., Блохин А.И., Забудько Л.М., Казанцев Г.Н., Румянцев В.Н., Смогалев И.П., Соловьев В.А., Тарасиков В.П. Справ. по свойствам материалов для перспективных реакторных технологий / Под общ. ред. В.М. Поплавского. М.: ИздАТ, 2014. Т. 6. 368 с.
10. Никифоров А.С., Кулличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
11. Гусев Н.Г., Дмитриев П.П. Радиоактивные цепочки: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1988. 2-е изд. 112 с.
12. Горбачев В.М., Замятин Ю.С., Лбов А.А. Взаимодействие излучений с ядрами тяжелых элементов и деление ядер: Справ. М.: Атомиздат, 1976. 464 с.
13. Бондаренко Г.Г., Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Якункин М.М. // Металлы. 2009. №5. С. 69–73.
14. German K.E., Peretrukhin V.F., Gedgovd K.N., Grigoriev M.S., Tarasov A.V., Plekhanov Yu.V., Maslennikov A.G., Bulatov G.S., Tarasov V.P., Lecomte M. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2005. Vol. 6. N 3. P. 211–214.
15. Wang Y.X. // Phys. Status Solidi (RRL). 2008. Vol. 2, N 3. P. 126–128. DOI 10.1002/pssr.200802051.
16. Wang Q., German K.E., Oganov A.R., Dong H., Feya O.D., Zubavichus Ya.V., Murzin V.Yu. // RSC Adv. 2016. N 6. P. 16197–16202. <https://doi.org/10.1039/C5RA24656C>.
17. Бондаренко Г.Г., Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Якункин М.М. // Металлы. 2011. № 6. С. 59–64.
18. Бондаренко Г.Г., Любимов Д.Ю., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. // Металлы. 2018. №3. С. 68–72.
19. Заварзин С.В., Масленников А.Г., Заварзин С.В., Масленников А.Г., Гедговд К. Н., Булатов Г., Власова И. Э. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 5. С. 403–408.
20. Пуано Ф., Кури Д.Дж., Бертуа Дж., Колман Д.Г., Масольф Э.Дж., Гофф Дж.С., Ким Э., Ярвинен Г., Герман К.Э., Червинский К.Р. // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 1. С. 39–44.
21. Перетрухин В.Ф., Муази Ф., Масленников А.Г., Сержант К., Герман К.Э., Давид Ф., Фурест Б., Сименофф М., Цивадзе А.Ю., Леконт М. // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. 2007. Т. 51. № 6. С. 12–24.